Ueber die

Einwirkung der kohlensauren alkalischen Erden auf Silicate in hoher Temperatur.

Chemische

Inaugural-Dissertation

welche mit Genehmigung der

philosophischen Facultät der Universität Breslau

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Dienstag den 11. Februar 1879
Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

gegen die Herren Opponenten

ACAD. MED. RAT. BIBL.

Georg Ende,
cand. philos.

und

Hippolyt v. Lniski,
cand. med.

öffentlich vertheidigen wird

Stanislaus Mądrzejewski.

Herrn Geheimrath Prof. Dr. Löwig

aus Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

I.

Kieselsäure kommt in der Natur in zwei Modificationen vor: man unterscheidet nämlich die krystallinische in der Natur am häufigsten von 2,6 Sp. Gew., welche den Bergkrystall, die übrigen Quarzvarietäten und der Hauptsache nach auch die Sandsteine, den Quarzsand ausmacht, und die amorphe Kieselerde von 2,2 Sp. Gew., die in manchen Gegenden mächtige Absätze bildet, und auch in Quellen, Flüssen und Meeren sich gelöst vorfindet. Die Verbindungen der Kieselsäure, welche in Verbindung mit Basen in der Natur sehr verbreitet sind und auch auf künstlichem Wege dargestellt werden können, nennt man Silicate. Diese zerfallen in einfache Silicate, die nur eine Base enthalten, und zusammengesetzte Silicate, die mehrere Basen enthalten, wobei man die Kieselsäure als eine mehrbasische Säure betrachtet. Was die einfachen Silicate anbetrifft, so sind dieselben, was von den näheren Umständen bei ihrer Bildung abhängt, entweder bestimmte Verbindungen der Kieselsäure mit einem Oxyde, oder ein Gemenge dieser Verbindung, wobei entweder der Ueberschuss von Kieselsäure oder des Oxydes sehr oft zum Vorschein kommt. Die zusammengesetzten Silicate mit der mehrbasischen Kieselsäure sind Verbindungen, an deren Zusammensetzung veränderte Proportionen mehrerer Oxyde Theil nehmen können. Silicate lassen sich aber auch auf künstlichem Wege darstellen, und zwar kann dies entweder in der Weise geschehen, dass man amorphe Kieselsäure mit den Oxyden der Carbonate zusammenschmilzt oder erhitzt, oder indem man die im Wasser gelösten kieselsauren Alkalien anderen Metalllösungen zusetzt. Silicate auf nassem Wege sind namentlich von Held und May dargestellt worden. So erhielt ersterer, indem er Wasserglas in Chlorcalciumlösung brachte, ein Silicat folgender Formel:

$$3SiO_2.\ CaO.\ 2H_2O.$$

Verfuhr er dagegen in umgekehrter Weise, so resultirte ein wesentlich verschieden zusammengesetztes Silicat.

Beim Eintröpfeln von Wasserglas in eine Alaunlösung entstand ein Niederschlag, welchem die Formel $2Al_2O_3\ 15SiO_2 + 10H_2O$ zukam, wurde dagegen die Alaunlösung dem Wasserglase zugesetzt, so bildete sich ein Niederschlag, der aus

$$3K_2O.\ 3Al_2O_3\ 9SiO_2$$

bestand.

Wird eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia mit Wasserglas versetzt, so erhält man einen weissen gelatinösen Niederschlag von der Formel $MgO.\ 3SiO_2\ 2H_2O$.

Hausdorfer stellte ebenfalls eine Reihe Silicate auf nassem Wege dar. Durch Fällung einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd Ammoniak mit Kaliwasserglas, entstand ein Silicat von folgender Zusammensetzung

$$SiO_2\ 54{,}3\%,\ CuO\ 21{,}7\%,\ H_2O\ 23{,}5\%$$

entsprechend der Formel

$$CuO\ 4SiO_2\ 5H_2O.$$

Eisenoxydsilicat aus einer Lösung von Fe SO_4 gefällt, war erst blaugrün und wurde allmählig gelblich braun. Die procentische Zusammensetzung war

$$40{,}85SiO_2\ 17{,}85Fe_2O_3\ 41{,}80H_2O$$

und entspricht der Formel

$$Fe_2\ O_3\ 6SiO_2\ 16H_2O.$$

Auf gleiche Weise stellte er noch Nickeloxydul-, Magnesia- und andere Silicate dar, indem stets die Kieselsäure vorherrschend war. Hausdorfer vermuthet daher, dass bei allen diesen Fällungen freie Kieselsäure oder ein Hydrat derselben praecipitirt wird.

Wie anfangs erwähnt, erhielt man auch Silicate durch Zusammenschmelzen oder Erhitzen von amorpher Kieselsäure mit Oxyden oder Carbonaten. Die auf diese Weise dargestellten Silicate von K_2O und Na_2O sind durch ihre grosse Schmelzbarkeit ausgezeichnet. Das Lithion giebt ebenfalls leicht schmelzbare Silicate und scheint dasselbe ein noch stärkeres Flussmittel zu sein als Na_2O. Die Silicate der Alkalien sind allein im Wasser löslich. Die Löslichkeit ist abhängig von der Menge der in ihnen enthaltenen Alkalien. Mit 8—10 Procent Alkalien sind sie zwar sehr wenig im Wasser löslich, sie werden aber längere Zeit mit grösserer Menge kochenden Wassers behandelt theilweise zersetzt. So wird z. B. schon Glas, wie Scheele gefunden hat, im Wasser längere Zeit gekocht theilweise zersetzt. Glüht man ein Gemenge von fein pulverisirtem Quarz und Ba CO_3, so erhält man Barytsilicate. Dieselben sind entweder gut geschmolzen oder nur zu-

sammengesintert, was von der Menge der angewandten Kieselsäure oder Baryterde abhängig ist. Je nach der Zusammensetzung sind die Barytsilicate verschieden schmelzbar. Die am leichtesten schmelzbaren entsprechen der Formel von $1SiO_2$ auf $1BaO$. Dasselbe gilt von den Kalk- und Strontiansilicaten. Die Silicate der alkalischen Erden sind, wenn sie derart zusammengesetzt sind, dass sich alle alkalische Erde mit der Kieselsäure verbunden hat, im Wasser unlöslich uud werden durch dasselbe nur sehr wenig und äusserst langsam zersetzt.

Sämmtliche Silicate werden durch die Fluorwasserstoffsäure rasch zersetzt. Conc. Schwefelsäure greift fast alle einfachen Silicate, die weniger als 60% SiO_2 enthalten. Ist der Procentgehalt an Kieselsäure grösser, so wirkt sie nur partiell auf solche Silicate ein. Chlorwasserstoffsäure greift schwächer die Silicate an, indessen zersetzt sie partiell oder gänzlich dieselben, wenn die Kieselsäure nicht in zu bedeutender Menge enthalten ist. Noch schwächer wirkt die Salpetersäure, da sie nur einen geringen Theil der Kieselsäure auszuscheiden vermag.

Säuren wie Essigsäure, Kohlensäure greifen die metallischen Silicate fast gar nicht, mehr aber greifen sie die alkalischen und alkalisch erdigen Silicate ein, was jedoch von der Zusammensetzung der Silicate sehr viel abhängig ist. Wässer, welche reich an Kohlensäure sind, entziehen nach und nach den Kalk den Silicaten, wobei sich Silicate bilden, die $1Mol.SiO_2$ auf $3CaO$ enthalten. Viel leichter entziehen solche Wässer das Alkali bei den alkalischen Silicaten von analoger Zusammensetzung.

Dr. F. Löwig untersuchte die Einwirkung kohlensaurer Alkalien auf Thon, Feldspath, Albit bei hoher Temparatur. Der in Anwendung genommene Thon hat folgende Zusammensetzung:

Al_2O_3	34,30%
SiO_2	61,30%
Spuren CaO K_2O MgO Fe_2 O_3	4,40%
	100,00

und entsprach demnach der Formel Al_2O_3 $3SiO_2$.

Beim Schmelzen des Thons mit der vierfachen Menge K_2 Co_3 erhielt er nach dem Auslaugen der Schmelze mit kochendem Wasser einen Rückstand, der die Formel $3K_2O$, $3Al_2O_3$, $7SiO_2$ hatte, während in Lösung $6K_2O$ u. $2SiO_2$ waren. Dieselbe Formel erhielt er bei der Anwendung des kohlensauren Natrons.

Bei der Anwendung von kohlensaurem Lithon in dem Verhältniss von $3Li_2$ Co_3 auf 1 Thon ergab der unlösliche Theile eine

Formel von $4Li_2O$, $3Al_2O_3$, $2SiO_2$, während der lösliche Theil eine Formel von $17Li_2O$, $7SiO_2$ ergab.

Der in Anwendung genommene Feldspath hatte folgende Zusammensetzung:

$$K_2O\ Al_2O_3\ 6SiO_2.$$

Mit kohlensaurem Kali geschmolzen und zwar im Verhältniss von 1 Feldspath auf 3 kohlensaures Kali ergab sich in dem löslichen Theile eine Verbindung von $15K_2O\ 13SiO_2$ in dem unlöslichen Theile eine Verbindung von

$$5K_2O\ 4Al_2O_3\ 11SiO_2.$$

Mit kohlensaurem Natron geschmolzen im Verhältniss von 1 Feldspath auf 4 kohlensaures Natron, war im Wasser gelöst eine Verbindung von

$$23Na_2O\ 4K_2O\ 15SiO_2,$$

die unlösliche Verbindung ergab eine Formel von

$$5Na_2O\ 4Al_2O_3\ 9SiO_2.$$

1 Feldspath mit 3 kohlensaurem Lithon geschmolzen ergaben in dem löslichen Theile eine Verbindung von

$$12{,}7Li_2O\ 1K_2O\ 6SiO_2$$

im unlöslichen Theile

$$1L_2O\ 1Al_2O_3.$$

Der angewandte Albit war folgendermassen zusammengesetzt

$$1Na_2O\ 1Al_2O_3\ 6SiO_2.$$

Derselbe mit kohlensaurem Kali im Verhältniss von 1 auf 3 geschmolzen ergab in der Lösung eine Formel von

$$8K_2O\ 3Na_2O\ 9SiO_2,$$

der Rückstand zeigt sich als eine Verbinduug von

$$3K_2O\ 3Al_2O_3\ 9SiO_2.$$

Mit kohlensaurem Natron geschmolzen im Verhältniss von 1 auf 2 ergab sich in der Lösung eine Verbindung von

$$29Na_2O\ 14SiO_2,$$

im Rückstande eine Verbindung

$$6Na_2O\ 5Al_2O_3\ 16SiO_2.$$

Meine Untersuchungen erstrecken sich auf eine Wiederholung der Einwirkung von kohlensauren Alkalien auf Thon, Feldspath und Adular, hauptsächlich aber auf die Einwirkung der kohlensauren alkalischen Erden auf Feldspath. Mein Zweck dabei einerseits war zu untersuchen, ob durch die alkalischen Erden nach dem Auslaugen Verbindungen von einfacher chemischen Zusammensetzung zurückbleiben als auch in Lösung gehen, andererseits, ob

durch diese Carbonate die Alkalien haltigen Mineralien in der Weise zersetzt werden, dass die Gesammtmenge der Alkalien in wässerige Lösung übergehe.

II. Eigene Untersuchungen.

Bei meinen Untersuchungen ging ich vom Kaolin-Thon und von Soda aus, welche Substanzen ich der Güte des Herrn Geh.-Rath Prof. Dr. Löwig zu verdanken hatte.

Die Analyse des Thons ergab folgende Resultate:

7,6067 grm. Thon lieferten nach einem einstündigen Glühen auf dem Gasgebläse 0,9862 grm. Verlust.

In 100 Theilen mithin 12,96% Wasser.

2,4675 grm. Thon ergaben 0,321 grm. Verlust. In 100 Theilen somit 13,00% Wasser,

1,921 grm. Thon verloren 0,2492 grm. In 100 Theilen 12,97% Wasser.

Demnach sind im Thon 12,97% Wasser.

1) In 1,4075 grm. Thon sind enthalten:

Kieselsäure	0,6815	grm.	= 48,42%
Thonerde	0,5350	„	= 38,01%
Kalk	0,0056	„	= 0,39%.

2) 2,7502 grm. Thon ergaben:

Kieselsäure	1,3328	grm.	= 48,46%
Thonerde	1,0460	„	= 38,03%
Kalk	0,0106	„	= 0,38%

In beiden Fällen ausserdem sind Spuren von Magnesia und Eisenoxyd enthalten.

1.		2.	
SiO_2	= 48,42%	SiO_2	= 48,46%
Al_2O_3	= 38,01%	Al_2O_3	= 38,03%
H_2O	= 12,97%	H_2O	= 12,97%
CaO	= 0,39%	CaO	= 0,38%
	99,79%		99,84%

Im nicht geglühten Thon finden sich, indem auf die kleinen Beimengungen Rücksicht nicht genommen wurde

$$6SiO_2\ 3Al_2O_3\ 5H_2O$$

		berechnet	gefunden
$6SiO_2$	= 180,0	47,43%	48,42%
$3Al_2O_3$	= 154,5	40,71%	38,01%
$5H_2O$	= 45,0	11,59%	12,97%
	379,5	99,73%	99,40%

Die angewandte Soda enthielt:

82,59% reines kohlensaures Natron,
14,41% Wasser,
3,00% Chlornatrium

100,00%

Bei allen folgenden Untersuchungen wurden sowohl der Thon als auch die Soda vorher stark ausgeglüht, um Wasser frei zu sein.

A. Thon mit kohlensaurem Natron.

Es wurden je 1,000 grm. Thon mit 2,000 grm., 3,000 grm. und 4,000 grm. kohlensaurem Natron so lange geglüht, bis der Kohlensäureverlust constant blieb.

	Thon	Kohlens. Natron	Kohlensäureverlust	Gewicht d. Schmelze
1)	1,000 grm.	2,000 grm.	0,620 grm.	2,380 grm.
2)	1,000 „	2,000 „	0,597 „	2,403 „
3)	1,000 „	3,000 „	0,643 „	3,357 „
4)	1,000 „	4,000 „	0,688 „	4,312 „

Das Mittel des Kohlensäureverlustes: $\frac{2,548}{4}$ ist gleich 0,637 grm. entsprechend 0,897 grm. Natron und 1,534 grm. kohlensaurem Natron.

Die Schmelze enthält bei Anwendung von

2,000 grm. Na_2CO_3 0,466 grm.
3,000 „ „ „ 1,466 „
4,000 „ „ „ 2,466 „

} unzersetztes kohlensaures Natron.

Zieht man das unzersetzte kohlensaure Natron ab, so besteht die Schmelze aus:

1,000 grm. Thon und
0,897 „ Natron

1,897 grm. als Mittelgewicht der Schmelzen.

Die Schmelzen behandelte ich in nachstehender Weise weiter. Ich laugte dieselben mit kochendem Wasser aus, filtrirte ab und nach sorgfältigem Auswaschen der ungelöst bleibenden Rückstände, dampfte die wässrigen Auszüge auf dem Wasserbade zur Staubtrockne ein, worauf ich nach dem Erkalten der Rückstände die-

selben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure befeuchtete. Nach halbstündigem Stehen wurden die Massen mit kochendem Wasser aufgenommen und die Spuren von Kieselsäure abfiltrirt. Aus dem Filtrate wurde die Thonerde nun mit Ammoniak, aus dem Filtrate davon die geringen Spuren Kalk mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, worauf das Filtrat zur Trockniss eingedampft, und nach Verdampfen der Ammoniumsalze das Natron als Chlornatrium bestimmt wurde. Eben auf dieselbe Weise ist mit den im Wasser unlöslichen Rückständen verfahren worden.

Bei Behandlung der Schmelzen mit Wasser blieben

	ungelöst	gelöst
1)	1,054 grm.	1,080 grm.
2)	1,082 „	1,054 „
3)	1,067 „	1,649 „
4)	1,065 „	2,227 „

Analyse der im Wasser unlöslichen Theile:

1) 1,054 grm. ergaben an
   - Kieselsäure 0,479 grm.
   - Thonerde 0,367 „
   - Kalk 0,012 „
   - Natron 0,196 „

2) 1,082 grm. enthielten
   - Kieselsäure 0,474 grm.
   - Thonerde 0,387 „
   - Kalk 0,010 „
   - Natron 0,210 „

3) 1,067 grm.
   - Kieselsäure 0,476 grm.
   - Thonerde 0,375 „
   - Kalk 0,011 „
   - Natron 0,205 „

4) 1,065 grm.
   - Kieselsäure 0,475 grm.
   - Thonerde 0,383 „
   - Kalk 0,009 „
   - Natron 0,198 „

Die mittleren Zahlen hiervon ergeben
- Kieselsäure 0,476 grm.
- Thonerde 0,378 „
- Kalk 0,010 „
- Natron 0,202 „

Auf Procente berechnet geben diese Analysen folgende Resultate:

	1.	2.	3.	4.	Mittel.
Kieselsäure	45,44%	43,80%	44,61%	44,60%	44,61%
Thonerde	34,81%	35,76%	35,14%	35,96%	35,42%
Natron	18,50%	19,41%	19,21%	18,59%	18,93%
Kalk	1,13%	0,92%	1,03%	0,84%	0,93%
	99,98%	99,99%	99,99%	99,99%	99,89%

entsprechend der Formel $2Na_2O\ 2Al_2O_3\ 5SiO_2$, wobei die geringen Mengen Kalk nicht mit in Rechnung genommen wurden.

		berechnet	gefunden im Mittel
$2Na_2O$	= 62	19,68%	18,93%
$2Al_2O_3$	= 103	32,69%	35,42%
$5SiO_2$	= 150	47,61%	44,61%
	315	99,98%	98,86 + 0,93% Kalk.

Analyse der im Wasser löslichen Theile:

1) 1,080 grm. ergaben an
   - Kieselsäure 0,046 grm.
   - Thonerde 0,095 „
   - Kalk 0,004 „
   - Natron 0,935 „

2) 1,054 grm.:
   - Kieselsäure 0,050 grm.
   - Thonerde 0,076 „
   - Kalk 0,005 „
   - Natron 0,923 „

3) 1,649 grm.:
   - Kieselsäure 0,047 grm.
   - Thonerde 0,080 „
   - Kalk 0,004 „
   - Natron 1,518 „

4) 2,227 grm.:
   - Kieselsäure 0,046 grm.
   - Thonerde 0,078 „
   - Kalk 0,005 „
   - Natron 2,098 „

Zieht man jetzt von dem Gewicht des Natrons dasjenige Natron, welches als kohlensaures Natron in die Lösung überging, und zwar für die beiden ersten Analysen 0,272 grm., für die

dritte 0,857 grm. und für die vierte 1,442 grm., so erhält man im Mittel folgendes Resultat:

0,790 grm. geben an:

Kieselsäure	0,047 grm.
Thonerde	0,082 „
Kalk	0,004 „
Natron	0,656 „

Auf Procente berechnet:

Kieselsäure	5,95 %
Thonerde	10,38 %
Natron	83,04 %
Kalk	0,65 %

entsprechend der Formel

$$1SiO_2\ 1Al_2O_3\ 14Na_2O.$$

Es sind somit von dem durch Glühen zersetzten kohlensauren Natron in die wässrige Lösung übergegangen 3 Theile, während 1 Theil in dem unlöslichen Rückstande zurückblieb.

B. Thon mit Kalk.

Es wurde der Thon mit Kalk innig gemischt und eine halbe Stunde lang stark geglüht. Nach dem Glühen war die Mischung nicht zusammengesintert, sondern bildete nur eine poröse Masse. Diese behandelte ich nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure vom Sp. Gew. 1,010 – 1,020, also nach der Tabelle mit 5 % procentiger Salzsäure, von der zu jeder Analyse eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter genommen wurde. Hierauf wurden sowohl aus dem löslichen Theile, als auch aus dem Rückstande die Kieselsäure, Thonerde und Kalk bestimmt.

1) 1,8695 grm. Thon, 2) 1,335 grm. Thon, 3) 1,212 grm. Thon,
2,4365 „ Kalk, 1,747 „ Kalk, 1,588 „ Kalk.

Die erste Schmelze wurde mit 50 cc. der oben erwähnten Säure behandelt, die zweite mit 38 cc. und die dritte mit 35 cc. In Lösung gingen:

1) 1,3616 grm. 2) 0,981 grm. 3) 0,888 grm.

ungelöst blieb:

1) 2,698 grm. 2) 1,778 grm. 3) 1,616 grm.

Analyse des löslichen Theiles:

	Gewicht	Kieselsäure	Thonerde	Kalk
1)	1,3616 grm.	0,039 grm.	0,036 grm.	1,2866 grm.
2)	0,981 „	0,027 „	0,026 „	0,928 „
3)	0,888 „	0,021 „	0,022 „	0,845 „

Auf Procente berechnet geben diese Untersuchungen folgende Resultate:

	1.	2.	3.	Mittel
Kieselsäure	2,86%	2,75%	2,36%	2,66%
Thonerde	2,64%	2,65%	2,47%	2,58%
Kalk	94,48%	94,59%	95,16%	94,74%
	99,98%	99,99%	99,99%	99,98%

Analyse des im Wasser unlöslichen Theiles:

	Gewicht	Kieselsäure	Thonerde	Kalk
1)	2,698 grm.	1,595 grm.	0,187 grm.	0,916 grm.
2)	1,778 „	1,112 „	0,131 „	0,535 „
3)	1,616 „	0,981 „	0,120 „	0,515 „

Auf Procente berechnet ergiebt sich Folgendes:

	1.	2.	3.	Mittel
Kieselsäure	59,11%	62,54%	60,70%	60,77%
Thonerde	6,93%	7,36%	7,42%	7,24%
Kalk	33,95%	30,09%	31,87%	31,97%
	99,99%	99,99%	99,99%	99,98%

Aus der procentischen Zusammensetzung des löslichen Theiles sowohl, als auch des unlöslichen Theiles lässt sich in diesen Analysen keine annähernd gute chemische Formel aufsetzen, es muss nur bemerkt werden, dass bei diesen Untersuchungen nur die grössere Hälfte des Kalks in den löslichen Theil übergeht, während in den Untersuchungen unter A. 3 Theile Natron in den löslichen Theil übergegangen sind und nur 1 Theil in dem unlöslichen Theile zurückblieb. — Ausserdem muss die Bemerkung Platz finden, dass der angewandte Kalk nicht reiner Aetzkalk war, sondern ungefähr noch 20% kohlensauren Kalk enthielt, wesswegen auch in allen drei Analysen weniger Kalk erhalten worden ist, als in Anwendung kam.

C. Thon mit Kalk und kohlensaurem Natron.

Bei dieser Untersuchung mischte ich die Substanzen in der Weise zusammen, dass ich dem kohlensauren Natron immer die entsprechende Menge Kalk zusetzte, und die Mischungen dann so lange geglüht wurden, bis ein Kohlensäureverlust nicht mehr ersichtlich war. In allen Fällen wurde über eine Stunde auf dem Gasgebläse geglüht. Die Mischungen waren zusammengesintert und stellten eine ziemlich harte Masse dar. Die Schmelzen nahm ich mit kochendem Wasser auf, kochte längere Zeit, liess 24 Stun-

den im Warmen stehen und suchte zugleich die kleinen harten Partikelchen zu zerkleinern. Aus der abfiltrirten Lösung, wie auch aus dem Rückstande wurden die Kieselsäure, Thonerde, Kalk und Natron auf die bekannte Weise bestimmt.

1) 1,9935 grm. Thon,
4,9185 „ kohlensaures Natron,
2,5975 „ Kalk

ergaben nach dem Glühen einen Kohlensäureverlust von 1,1185 grm. = 2,6945 grm. kohlensaurem Natron, welches also durch die Kieselsäure des Thons zersetzt wurde. Es muss somit das unzersetzte kohlensaure Natron, welches als solches in die wässrige Lösung überging, auf Natron berechnet werden und von dem Natron, welches in die wässrige Lösung gegangen, in Abzug gebracht werden. Die Berechnung ist bei allen folgenden Analysen geschehen.

2) 1,8685 grm. Thon,
4,5720 „ kohlensaures Natron,
2,4358 „ Kalk

Kohlensäureverlust = 1,044 gr. = 2,515 gr. kohlens. Natron.

3) 1,4925 grm. Thon,
3,6825 „ kohlensaures Natron,
1,9435 „ Kalk.

Kohlensäureverlust = 0,4225 grm. = 1,0178 grm. kohlensaurem Natron.

4) 1,327 grm. Thon,
3,352 „ kohlensaures Natron,
1,765 „ Kalk.

Kohlensäureverlust = 0,3335 grm. = 0,8035 grm. kohlensaurem Natron.

5) 2,209 grm. Thon,
5,442 „ kohlensaures Natron,
2,881 „ Kalk.

Kohlensäureverlust = 1,240 grm. = 2,9873 grm. kohlensaurem Natron.

Analyse der wässrigen Auszüge:

	Kieselsäure	Thonerde	Kalk	Natron	Gesammtgew.
1)	0,0100 grm.	0,754 grm.	0,0081 grm.	1,576 grm.	2,348 grm.
2)	0,0070 „	0,706 „	0,0060 „	1,460 „	2,179 „
3)	0,0060 „	0,568 „	0,0060 „	1,172 „	1,752 „
4)	0,0050 „	0,506 „	0,0030 „	1,064 „	1,578 „
5)	0,0140 „	0,838 „	0,0120 „	1,749 „	2,613 „

Auf Procente berechnet ergiebt sich Folgendes:

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
SiO_2	0,42	0,32	0,34	0,31	0,53	0,38
Al_2O_3	32,11	32,40	32,42	32,06	32,07	32,21
CaO	0,34	0,27	0,34	0,19	0,45	0,31
Na_2O	67,12	67,00	66,90	67,42	66,93	67,07
	99,99	99,99	100,00	99,98	99,98	99,97

entsprechend der Formel

$1SiO_2$ $1CaO$
$1Al_2O_3$ $3Na_2O$.

Analyse der im Wasser unlöslichen Rückstände:

	Kieselsäure	Thonerde	Kalk	Natron	Gesammtgew.
1)	1,086 grm.	0,132 grm.	1,9566 grm.	0,3055 grm.	3,4801 grm.
2)	1,022 „	0,122 „	1,835 „	0,284 „	3,2630 „
3)	0,814 „	0,099 „	1,466 „	0,226 „	2,6050 „
4)	0,728 „	0,090 „	1,355 „	0,207 „	2,3600 „
5)	1,209 „	0,144 „	2,172 „	0,349 „	3,8740 „

Auf Procente berechnet geben diese Analysen folgende Resultate:

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
SiO_2	31,20	31,32	31,24	30,84	31,20	31,16
Al_2O_3	3,79	3,73	3,81	3,81	3,71	3,77
CaO	56,22	56,23	56,27	56,56	56,06	56,27
Na_2O	8,77	8,70	8,68	8,77	9,00	8,78
	99,98	99,98	100,00	99,98	99,97	99,98

Daraus die Formel

$1SiO_2$ $2CaO$
$1Al_2O_3$ $3Na_2O$.

Die Resultate obiger fünf Analysen zeigen daher deutlich, dass man bei der Einwirkung von kohlensaurem Natron und Kalk auf Thon Verbindungen erhält, in welchen das Natron durch Kalk ersetzt wird. Diese Ersetzung ist aber keine vollständige, da der unlösliche Theil eine Verbindung darstellt, die 8,78% Natron enthält.

D. Thon mit kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kalk.

Mein Hauptzweck war dahin gerichtet, bei der Behandlung des Thons mit kohlensaurem Natron und Kalk eine Schmelze zu erhalten, welche alles Natron an Wasser giebt. Da die auf vorigen Seiten angegebenen Analysen, bei denen Calciumoxyd angewandt worden ist, zeigen, dass stets eine Schmelze resultirt, die nach

der Behandlung mit Wasser einen Natron haltigen Rückstand giebt, so versuchte ich, um meinen Zweck zu erreichen, bei nachstehenden Analysen an Stelle von Kalk, kohlensauren Kalk anzuwenden. Ich nahm bei einigen Analysen den isländischen Doppelspath, den ich der Güte des Herrn Geh.-Rath Prof. Dr. Roemer zu verdanken habe, bei anderen den gefällten kohlensauren Kalk, den ich mir aus Chlorcalcium durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak dargestellt hatte. Die abgewogenen Substanzen wurden innig gemischt, und der Glühhitze eines Gasgebläses von elf Brennern ausgesetzt. Es musste gewöhnlich ungefähr eine Stunde erhitzt werden, bis ein Kohlensäureverlust constant blieb. Die Substanzen waren allemal fest zusammengeschmolzen, so dass die harten Schmelzen schlecht aus den Tiegeln herauszunehmen waren, und erst zerrieben werden mussten, bevor sie mit heissem Wasser behandelt wurden. Trotz der grössten Mühe und Sorgfalt war mir nicht möglich, bei dem Zerreiben und Herausnehmen der Schmelzen aus den Tiegeln Verluste zu meiden, was für eine genaue quantitative Analyse jedesmal von sehr grossem Nachtheil ist. Im Uebrigen waren sowohl der wässrige Auszug wie der unlösliche Rückstand auf die schon angegebene Weise behandelt. In folgenden fünf Versuchen waren abgewogen:

1) 1,328 grm. Thon,
   3,154 „ kohlensauren Kalk,
   3,355 „ kohlensaures Natron,

   7,837 grm. Gesammtgewicht.

Nach dem Glühen ergaben die 7,837 grm. Kohlensäureverlust 1,931 grm. Da in der Glühhitze der kohlensaure Kalk leichter und schneller die Kohlensäure abgiebt, als das kohlensaure Natron, so wird hier aller kohlensaure Kalk als zersetzt angesehen werden müssen. 3,154 grm. kohlensauren Kalk entsprechen 1,387 grm. Kohlensäure. Zieht man die dem kohlensauren Kalk aequivalente Kohlensäure von der durch Glühen entwichenen also

1,931 grm.
1,387 „

0,544 grm.

so bleibt noch 0,544 grm. derselben für das kohlensaure Natron, welches mithin auch theilweise zersetzt wurde. Da, wie wir sehen werden, in dem unlöslichen Theile Natron erhalten war, so muss angenommen werden, dass nur ein Theil Natron von dem durch Glühen zersetzten kohlensauren Natron in den unlöslichen Theil

übergegangen ist, während der Rest des zersetzten und das überschüssige unzersetzte kohlensaure Natron in die wässrige Lösung überging. Das unzersetzte kohlensaure Natron, welches als solches in der wässrigen Lösung enthalten ist, nimmt an der Zusammensetzung des im Wasser löslichen Theils keinen Antheil und muss daher jedesmal abgezogen werden. Dem Ueberschuss der erhaltenen Kohlensäure 0,544 grm. entsprechen 0,766 grm. Natron. In dem unlöslichen Theile sind 0,352 grm. Natron erhalten, es bleiben somit für den löslichen Theil von dem zersetzten kohlensauren Natron 0,414 grm. und das unzersetzte, welches also nicht mit in Rechnung genommen werden kann.

2) 1,328 grm. Thon,
3,152 „ kohlensauren Kalk,
3,356 „ kohlensaures Natron,

7,836 grm. Gesammtgewicht.

Kohlensäureverlust beträgt 1,940 grm. 3,152 grm. kohlensauren Kalk entsprechen 1,386 grm. Kohlensäure. Differenz der Kohlensäuren beträgt 0,554 grm. entsprechend 0,780 grm. Natron.

3) 0,5005 grm. Thon,
1,1890 „ kohlensauren Kalk,
1,2660 „ kohlensaures Natron,

2,9555 grm. Gesammtgewicht.

Kohlensäureverlust ist gleich 0,732 grm. 1,189 grm. kohlensauren Kalk = 0,523 grm. Kohlensäure. Differenz der Kohlensäuren gleich 0,209 grm. = 0,294 grm. Natron.

4) 0,4615 grm. Thon,
1,5160 „ kohlensauren Kalk,
1,1795 „ kohlensaures Natron,

3,157 grm. Gesammtgewicht.

Kohlensäureverlust = 0,9055 grm. 1,516 grm. kohlensauren Kalk = 0,667 Kohlensäure. Differenz ist gleich 0,2385 grm. entsprechend 0,336 grm. Natron.

5) 0,6415 grm. Thon,
2,1080 „ kohlensauren Kalk,
1,6425 „ kohlensaures Natron,

4,392 grm. Gesammtgewicht.

Kohlensäureverlust 1,159 grm. 2,108 grm. kohlensauren Kalk = 0,927 grm. Kohlensäure. Differenz ist gleich 0,232 grm. = 0,326 grm. Natron.

Die Analyse der löslichen Theile ergab folgende Gewichtszahlen: an

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselsäure	0,029 gr.	0,023 gr.	0,010 gr.	0,005 gr.	0,012 gr.
Thonerde	0,447 „	0,439 „	0,166 „	0,192 „	0,170 „
Kalk	0,033 „	0,033 „	0,007 „	0,007 „	0,010 „
Natron	0,414 „	0,451 „	0,158 „	0,192 „	0,152 „
Gewicht	0,923 gr.	0,946 gr.	0,341 gr.	0,396 gr.	0,344 gr.

Auf 100 Theile berechnet ergiebt sich Folgendes:

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
SiO_2	3,14%	2,43%	2,93%	1,27%	3,49%	2,65%
Al_2O_3	48,42%	46,40%	48,68%	48,48%	49,41%	48,28%
CaO	3,57%	3,48%	2,05%	1,76%	2,90%	2,75%
Na_2O	44,85%	47,66%	46,33%	48,48%	44,18%	46,30%
	99,98%	99,97%	99,99%	99,99%	99,98%	99,98%

Die mittleren Zahlen der procentischen Zusammensetzung führen auf die Formel

$$1SiO_2 \quad 1CaO$$
$$2Al_2O_3 \quad 3Na_2O.$$

Lässt man die 2 Procente Kieselsäure und Kalk ausser Rechnung und berechnet nur die Formel $2Al_2O_3$ $3Na_2O$ so ergiebt sich Folgendes:

		berechnet	gefunden
$2Al_2O_3$	= 103,0	52,55%	49,41%
$3Na_2O$	= 93,0	47,45%	47,66%
	196,0	100,00%	97,07%

Analyse der im Wasser unlöslichen Rückstände ergab folgende Gewichtszahlen: an

	Kieselsäure	Thonerde	Kalk	Natron	Gewicht
1)	0,631 grm.	0,253 grm.	1,721 grm.	0,352 grm.	2,957 grm.
2)	0,642 „	0,231 „	1,710 „	0,339 „	2,922 „
3)	0,198 „	0,095 „	0,658 „	0,136 „	1,087 „
4)	0,226 „	0,075 „	0,790 „	0,144 „	1,235 „
5)	0,325 „	0,122 „	1,166 „	0,185 „	1,798 „

Auf 100 Theile berechnet ergiebt sich

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
SiO_2	21,33%	21,94%	18,21%	18,29%	18,07%	19,57%
Al_2O_3	8,55%	7,90%	8,73%	6,08%	6,78%	7,60%
CaO	58,21%	58,52%	60,53%	63,96%	64,84%	61,21%
Na_2O	11,90%	11,60%	12,51%	11,66%	10,30%	11,59%
	99,99%	99,96%	99,98%	99,99%	99,99%	99,97%

Die mittleren Zahlen der procentischen Zusammensetzung führen auf die Formel

$$4SiO_2\ 14CaO\ 1Al_2O_3\ 2Na_2O$$

was man für ein zusammengesetztes Silicat ansehen kann, bei welchem die eine Base hier der Kalk im Ueberschuss vorhanden ist.

		berechnet	gefunden
$4SiO_2$	= 120	19,20%	19,57%
$14CaO$	= 392	62,72%	61,21%
$1Al_2O_3$	= 51,5	8,16%	8,55%
$2Na_2O$	= 62	9,92%	10,30%
	625,5	100,00%	99,63%

Es giebt somit der kohlensaure Kalk auch nicht die erwünschten Resultate, da man in dem unlöslichen Theile eine Verbindung gewinnt, welche 10% Natron enthält, während in dem löslichen Theile eine Verbindung von Thonerde, Natron, $2Al_2O_3$, $3Na_2O$ sich vorfindet, die 47,66% Natron enthält. Es kommen somit auf den löslichen Theil über 4 Theile Natron, während der unlösliche 1 Theil enthält. Aus den bisherigen Untersuchungen muss man mit Bestimmtheit schliessen, dass man aus Thon, kohlensaurem Natron, Kalk oder kohlensaurem Kalk in der Glühhitze nie eine Schmelze bekommen kann, welche derartig zusammengesetzt wäre, dass sie, mit kochendem Wasser ausgelaugt, keine Spur Natron in dem unlöslichen Rückstande enthielte.

E. Feldspath mit kohlensaurem Kalk.

Ehe ich an die Angabe der Untersuchungen komme, nämlich der Angabe der Resultate der Einwirkung der kohlensauren alkalischen Erden auf Feldspath in der Glühhitze, erlaube ich mir noch Einiges vorauszuschicken. Zu diesen Untersuchungen bekam ich vom Herrn Geh.-Rath Professor Dr. Roemer ein Stück wasserhellen Adular und ein Stück fleischrothen Feldspath, wofür ich dem genannten Herrn nochmals meinen Dank erstatte. Den fleischrothen Feldspath habe ich einer Analyse nicht unterworfen, sondern nahm dessen Zusammensetzung nach Rammelsberg Mineral-Analyse an, nämlich:

65,2% Kieselsäure,
18,1% Thonerde,
16,7% Kali

100,00%.

Den Adular dagegen habe ich analysirt, um mich zu überzeugen, ob derselbe Kalk frei sei. Analyse 1 wurde in der Weise ausgeführt, dass ich die fein geriebene Substanz mit kohlensaurem Natron Kali zersetzte und nach Bestimmung der Kieselsäure, Thonerde und des Kalks das Alkali aus dem Deficit bestimmte; bei der zweiten dagegen wurde der Adular mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, und die Kieselsäure aus dem Verlust berechnet. In dem ersten Falle wurden 0,8775 grm. Adular mit 3,4956 grm. kohlensaurem Natron Kali geschmolzen und ergaben an

Kieselsäure	0,558 grm.
Thonerde	0,181 „
Kalk	0,003 „

In dem zweiten Falle 0,7625 grm. wo Adular mit Fluorwasserstoffsäure behandelt wurde, erhielt ich folgende Resultate:

Thonerde	0,157 grm.
Kalk	0,0025 „
Kali	0,1230 „

Auf Procente berechnet:

1.

Kieselsäure	63,58 %
Thonerde	20,62 %
Kalk	0,35 %
Kali aus dem Verlust	15,45 %
	100,00 %

2.

Kieselsäure aus dem Verlust	63,09 %
Thonerde	20,59 %
Kalk	0,32 %
Kali	16,00 %
	100,00 %

und das Mittel davon:

Kieselsäure	63,33 %
Thonerde	20,60 %
Kalk	0,34 %
Kali	15,73 %
	100,00 %

Vom kohlensauren Kalk wurde jedesmal der gefällte und bei 100° C. ausgetrocknete in Arbeit genommen.

Bei dem ersten Versuche nahm ich zu 0,666 grm. Adular nur soviel kohlensauren Kalk, als dem im Adular enthaltenen Kali

äquivalent ist, mithin auf 0,666 grm. Adular 0,1125 grm. kohlensauren Kalk. Nach dem Glühen ergab sich der Kohlensäureverlust gleich 0,050 grm. entsprechend gerade dem angewandten kohlensauren Kalk, so dass derselbe durch das Glühen gänzlich zersetzt wurde. Die Analyse des wässrigen Auszuges ergab nur eine geringe Quantität Kalk, in dem unlöslichen Theile dagegen betrug das Gewicht der Kieselsäure 0,649 grm. (die Menge des Adular aber 0,666 grm.), woraus hervorgeht, dass durch die angewandte Menge kohlensauren Kalks eine Zersetzung nicht vor sich gegangen ist. Ein zweiter und dritter Versuch ergab dieselben Resultate, woraus hervorgeht, dass durch eine so geringe Quantität kohlensauren Kalks nämlich die dem Kali äquivalente Menge das Mineral nicht zersetzt wird. Bei den folgenden Versuchen wurden auf 1 Theil Mineral 4 Theile kohlensauren Kalk genommen und solange auf dem Gasgebläse geglüht, bis der Kohlensäureverlust constant blieb. Derselbe war jedesmal dem kohlensauren Kalk entsprechend letzterer mithin vollständig zersetzt. Die geglühten Substanzen stellten jedesmal poröse Massen dar, die mit heissem Wasser aufgenommen sich mit Leichtigkeit zerkleinern liessen.

1) 0,505 grm. Adular
2,033 „ kohlensauren Kalk
2,538 grm. Gesammtgewicht

Kohlensäureverlust = 0,889 grm. = 2,027 kohlensauren Kalk.

Davon waren im Wasser löslich:

Kieselsäure	0,023	grm.
Thonerde	0,039	„
Kalk	0,432	„
Kali	0,008	„

Im Wasser unlöslich:

Kieselsäure	0,292	grm.
Thonerde	0,062	„
Kalk	0,692	„
Kali	0,061	„

Das Mineral wurde folgendermassen zersetzt, dass an den im Wasser löslichen, sowie unlöslichen Substanzen nach Procenten erhalten wurde:

Kieselsäure	62,37 %	im	Adular	63,33 %
Thonerde	20,00 %	„	„	20,53 %
Kali	13,69 %	„	„	15,73 %

Von dem letzten sind aber im löslichen Theile nur 1,62 % während im Rückstande 12,07 % gefunden wurden.

2) 0,9555 grm. Adular
3,8250 „ kohlensauren Kalk

4,7805 grm. Gesammtgewicht.

Kohlensäureverlust 1,688 grm. = 3,831 grm. kohlensauren Kalk.

Im Wasser löslich:

Kieselsäure	0,0575	grm.
Thonerde	0,0700	„
Kalk	2,0740	„
Kali	0,0447	„

Im Wasser unlöslich:

Kieselsäure	0,544	grm.
Thonerde	0,122	„
Kalk	0,052	„
Kali	0,0842	„

Nach Procenten:

Kieselsäure	62,92 %	im	Adular	63,33 %
Thonerde	20,11 %	„	„	20,53 %
Kali	13,40 %	„	„	15,73 %

Vom Kali sind im Wasser löslich 4,60 %, unlöslich 8,80 %.

3) 0,754 grm. Adular
3,026 „ kohlensauren Kalk

3,780 grm. Gesammtgewicht.

Kohlensäureverlust 1,325 grm. = 3,011 kohlensauren Kalk.

Im Wasser löslich:

Kieselsäure	0,034	grm.
Thonerde	0,056	„
Kalk	1,004	„
Kali	0,032	„

Im Wasser unlöslich:

Kieselsäure	0,434	grm.
Thonerde	0,096	„
Kalk	0,674	„
Kali	0,063	„

Nach Procenten:

Kieselsäure	62,07 %	im	Adular	63,33 %
Thonerde	20,14 %	„	„	20,53 %
Kali	12,59 %	„	„	15,73 %

Auf den im Wasser gelösten und nicht gelösten Kalk kann hier keine Rücksicht genommen werden, da bei dem Auswaschen des im Wasser unlöslichen Rückstandes fortwährend der Aetzkalk

in Lösung geht. Es wurde daher nur so lange ausgewaschen, bis man vermuthen konnte, dass das im Wasser zu lösende Kali in Lösung war. Wie aus den Analysen ersichtlich, bekommt man an Kali 2—3 % zu wenig. Den Verlust an Kali zu vermeiden ist absolut unmöglich. Dasselbe wird nämlich als Chlorkalium bestimmt, dieses verdampft beim Glühen ziemlich leicht, und man kann nie vorsichtig genug die Flamme reguliren, dass nach dem Verdampfen der Ammoniumsalze beim Glühen des Rückstandes auch etwas Chlorkalium nicht verdampfen sollte. Der Verlust von 2 %—3 % Kali hat bei diesen Untersuchungen keine grössere Bedeutung, viel wichtiger für die Untersuchungen ist das Lösungsverhältniss des Kalis. Man müsste erwarten, dass sich beim Glühen eines Feldspaths mit der vierfachen Menge kohlensauren Kalks das Mineral vollständig zersetzt und alles Kali in die wässrige Lösung übergeht. Dies wird durch meine drei Analysen nicht bestätigt, da immer in dem im Wasser unlöslichen Theile die bei weitem grössere Hälfte Kalis 8—12 % erhalten wurde, während in Lösung nur 1—4 % Kali übergingen.

Professor Wöhler sagt in seiner Mineral-Analyse in Beispielen: „Um in durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten leicht den Alkaligehalt zu finden, soll man sie mit 5—6 Theilen kohlensaurem Kalk und ¾ Salmiak vermischen und glühen, worauf sich das Alkali durch Wasser ausziehen lasse.“ Auf diese Aussage gestützt unternahm ich einige Untersuchungen, bei welchen ich grade 5,5 Theile kohlensauren Kalk mehr nahm als Mineral und auch ¾ Salmiak zusetzte. Das Glühen bei folgenden Untersuchungen wurde in einem Windofen vorgenommen, um eine höhere Temperatur zu erreichen als auf dem Gebläse von elf Bunsen'schen Brennern, was auch wahrscheinlich erreicht worden ist, weil die Mischungen zu einem ganz harten Kuchen zusammengeschmolzen waren. Die Schmelzen wurden wieder mit kochendem Wasser aufgenommen, mit Essigsäure angesäuert und über 24 Stunden im warmen Orte stehen gelassen. Dadurch wurde erreicht, dass die Schmelzen ohne grössere Verluste zerkleinert werden konnten und der Aetzkalk so wie der Rest von dem unzersetzten kohlensauren Kalk schneller in die Lösung überging, während in dem Rückstande derjenige Kalk zurückblieb, welcher an Stelle von Kali mit der Kieselsäure ein neues Silicat bildet. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1) 0,901 grm. Adular
   4,956 „ kohlensauren Kalk und ungefähr ¾ Salmiak.

Hier muss noch bemerkt werden, dass der Kohlensäureverlust sich schlecht bestimmen liess, da die Deckel von den Platintiegeln zu sehr mit abgefallenen feinen Sandkörnerchen von dem Deckel des hessischen Tiegels bedeckt waren, und so fest anhafteten, dass man sie erst in längerer Zeit wegbringen konnte. Bei diesen Analysen wurden die Tiegel gleich nach dem Erkalten gewogen, sie wurden ein wenig schwerer, die Kohlensäureverluste somit geringer. Hier war der Kohlensäureverlust 2,1295 grm. entsprechend 4,855 grm. kohlensauren Kalk, es würde somit nicht aller kohlensaure Kalk zersetzt, was doch bei der Glühhitze im Windofen nicht anzunehmen ist. Deswegen wurde in folgenden Analysen die Bestimmung des Kohlensäureverlustes ausgelassen, da es auch von geringer Bedeutung ist, wie viel von dem kohlensauren Kalk zersetzt wird.

Im Wasser waren löslich:

	Kieselsäure	0,0200 grm.
	Thonerde	0,0820 „
	Kalk	2,7280 „
	Kali	0,0938 „
Unlöslich:	Kieselsäure	0,5440 grm.
	Thonerde	0,1030 „
	Kalk	0,0570 „
	Kali	0,0105 „

Es wurde von den im Wasser löslichen, so wie unlöslichen Substanzen des Adular nach Procenten Folgendes erhalten:

Kieselsäure	62,50 %	im	Adular	63,33 %
Thonerde	20,53 %	„	„	20,53 %
Kali	11,57 %	„	„	15,73 %

Von dem letzten sind diesmal im Wasser 10,41 % löslich, während der Rückstand nur 1,16 % enthält.

2) 0,9825 grm. Adular
5,4160 „ kohlensauren Kalk.

Davon wurden im Wasser resp. in der Essigsäure gelöst:

	Kieselsäure	0,0260 grm.
	Thonerde	0,0950 „
	Kalk	2,9810 „
	Kali	0,1150 „
Unlöslich:	Kieselsäure	0,5900 grm.
	Thonerde	0,1050 „
	Kalk	0,0710 „
	Kali	0,0053 „

Nach Procenten:

Kieselsäure	62,73 %	im Adular	63,33 %
Thonerde	20,36 %	„ „	20,53 %
Kali	12,22 %	„ „	15,73 %

von welchem letzteren in der wässrigen Lösung 11,71 % im Rückstande 0,51 % gefunden wurde.

Bei allen nächstfolgenden Analysen nahm ich den schon erwähnten fleischrothen Feldspath in Arbeit.

3) 1,006 grm. Feldspath
5,534 „ kohlensauren Kalk

im Windofen geglüht ergaben in der wässrigen Lösung an:

Kieselsäure	0,0240 grm.
Thonerde	0,0970 „
Kalk	3,0000 „
Kali	0,1218 „

Im Wasser waren davon unlöslich:

Kieselsäure	0,630 grm.
Thonerde	0,085 „
Kalk	0,096 „
Kali	0,006 „

Auf 100 Theile berechnet:

Kieselsäure	65,01 %	im Feldspath	65,2 %
Thonerde	18,10 %	„ „	18,1 %
Kali	12,70 %	„ „	16,7 %

Vom Kali wurden in der wässrigen Lösung 12,10 %, im Rückstande 0,60 % gefunden.

4) 0,887 grm. Feldspath
4,879 „ kohlensauren Kalk

geben im Wasser lösliche

Kieselsäure	0,020 grm.
Thonerde	0,072 „
Kalk	2,685 „
Kali	0,105 „

unlösliche

Kieselsäure	0,556 grm.
Thonerde	0,086 „
Kalk	0,069 „
Kali	0,004 „

Nach Procenten:

Kieselsäure	64,93 %	im Feldspath	65,2 %
Thonerde	18,01 %	„ „	18,1 %
Kali	12,28 %	„ „	16,7 %

Vom Kali befinden sich in wässriger Lösung 11,82 % im Rückstande 0,46 %.

Es wurde somit an Kali erhalten:

1.	2.	3.	4.
11,57 %	12,22 %	12,70 %	12,28 %.

Der Verlust an Kali beträgt mithin 3—4 %.

Es wurde aber wahrscheinlich durch die grössere Gluth im Windofen, und bei Anwendung von 2 Theilen kohlensauren Kalks mehr, wie bei den vorigen Analysen, sowie durch Hinzufügung von $^3/_4$ Salmiak das Mineral anders zersetzt, als bei der Gluth auf dem Gasgebläse von 11 Bunsen'schen Brennern, da hier beinahe alles Kali in die wässrige Lösung übergegangen ist. Die angewandte Essigsäure spielt in Bezug auf das Kali keine Rolle, denn dasselbe ist im Wasser ebenso leicht löslich wie in der Essigsäure. Von dem Kalk hat sie, wie die Analysen zeigen, allen in die Verbindung nicht gehörenden Kalk gelöst. In dem Rückstande ist, wenn auch nur geringe Spuren, Kali mit Bestimmtheit vorgefunden worden nämlich 0,46 %—1,16 %. Professor Wöhler sagt in dem oben angeführten Citat, dass sich das Alkali durch Wasser ausziehen lasse, giebt aber nicht an, ob alles Alkali in den wässrigen Auszug übergehe, und ob das Alkali quantitativ gut bestimmbar ist, was für eine gute quantitative Analyse unentbehrlich ist. Es muss noch hinzugefügt werden, dass in den unlöslichen Theil grade die dem im Wasser gelösten Kali aequivalente Menge Kalk übergegangen ist, so dass der Kalk das Kali gänzlich ersetzt. In angeführten Analysen sind immer einige Milligramme Kalk mehr gefunden worden, welche gewiss das bei Bestimmung des Kalis verdampfte Chlorkalium vertreten. Der unlösliche Theil bildet nun ein Kalksilicat. Auf 100 Theile berechnet, bekommt man von den vier Analysen folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	4.	Mittel.
Kieselsäure	76,19 %	76,52 %	77,11 %	77,76 %	76,89 %
Thonerde	14,42 %	13,62 %	10,40 %	12,02 %	12,61 %
Kalk	7,98 %	9,20 %	11,75 %	9,64 %	9,64 %
Kali	1,40 %	0,64 %	0,73 %	0,58 %	0,84 %
	99,99 %	99,98 %	99,99 %	100,00 %	99,98 %

Daraus die Formel, wenn man die geringen Quantitäten von Kali ausser Acht lässt

$$10SiO_2\ 1Al_2O_3\ 1CaO$$

		berechnet	gefunden
$10SiO_2$	= 300	79,1 %	76,89 %
$1Al_2O_3$	= 51,5	13,5 %	12,61 %
$1CaO$	= 28	7,3 %	9,64 %
	379,5	99,90 %	99,14 + 0,84 % Kali.

Dass die gewonnenen Resultate nicht ganz übereinstimmen, kommt daher, dass bei Analyse 1 und 2, Adular bei 3 und 4 aber Feldspath in Arbeit genommen wurde. Die Differenz der einzelnen Bestandtheile beider Körper beträgt ebenfalls ungefähr 2 %.

F. Feldspath mit kohlensaurer Strontianerde.

Der kohlensaure Strontian wurde vor der Anwendung auf kohlensauren Kalk geprüft und zwar in der Weise, dass derselbe in Salpetersäure gelöst, Lösung zur Trockne eingedampft, und der staubtrockene Rückstand nun mit Aether Weingeist längere Zeit behandelt. Das Filtrat enthielt nichts in Lösung, der kohlensaure Strontian war mithin kalkfrei. — Von der kohlensauren Strontianerde wurde die den angewandten 5,5 Theilen kohlensauren Kalks aequivalente Menge genommen, nämlich 8,1 Theile, vom Salmiak wieder $^3/_4$ Theile, geglüht wurde im Windofen. Die Schmelzen waren fest zusammengebacken und wurden wieder mit kochendem Wasser und Essigsäure aufgenommen und bis 48 Stunden im Warmen stehen gelassen.

Vier Analysen ergaben Folgendes:

1) 1,006 grm. Feldspath
8,139 „ kohlensaurer Strontianerde

9,145 grm. Gesammtgewicht.

Kohlensäureverlust, so gut wie möglich man diesen bestimmen konnte, betrug 1,625 grm. = 5,443 grm. kohlensaurer Strontianerde. Es blieben somit von der letzten unzersetzt 2,696 grm.

Von der Schmelze waren im Wasser resp. Essigsäure löslich:

Kieselsäure	0,059 grm.
Thonerde	0,140 „
Strontianerde	5,492 „
Kali	0,082 „

Im Wasser unlöslich:

Kieselsäure	0,593 grm.
Thonerde	0,044 „
Strontianerde	0,084 „
Kali	0,008 „

Von den im Wasser löslichen sowie unlöslichen Kieselsäure, Thonerde und Kali des Feldspaths sind auf 100 Theile berechnet, erhalten:

Kieselsäure	64,81 %	im	Feldspath	65,2 %
Thonerde	18,28 %	„	„	18,1 %
Kali	8,97 %	„	„	16,7 %

Von dem letzten wurden im Wasser gelöst erhalten 8,15 %, es bleiben somit auf den Rückstand 0,82 %.

2) 0,803 grm. Feldspath
6,513 „ kohlensaurer Strontianerde

7,316 grm. Gesammtgewicht.

Kohlensäureverlust = 1,387 = 4,646 grm. kohlensaurer Strontianerde, unzersetzte Strontianerde somit = 1,867 grm.

Von der Schmelze waren im Wasser gelöst:

Kieselsäure	0,046 grm.
Thonerde	0,113 „
Strontianerde	4,571 „
Kali	0,073 „

ungelöst:

Kieselsäure	0,475 grm.
Thonerde	0,031 „
Strontianerde	0,056 „
Kali	0,006 „

Auf 100 Theile berechnet sind erhalten worden:

Kieselsäure	64,88 %	im	Feldspath	65,2 %
Thonerde	17,93 %	„	„	18,1 %
Kali	9,83 %	„	„	16,7 %

Vom letzten sind im Wasser gelöst 9,00 %, ungelöst 0,83 %.

3) 0,853 grm. Feldspath
6,915 „ kohlensaurer Strontianerde

7,768 grm. Gesammtgewicht.

Kohlensäureverlust war gleich 1,481 grm. = 4,961 grm. kohlensaurer Strontianerde, unzersetzt sind somit 1,954 grm. kohlensaure Strontianerde.

Von der Schmelze waren im Wasser löslich:

Kieselsäure	0,054 grm.
Thonerde	0,121 „
Strontianerde	4,790 „
Kali	0,075 „

Im Wasseu unlöslich:

Kieselsäure	0,502	grm.
Thonerde	0,036	„
Strontianerde	0,062	„
Kali	0,009	„

Auf Procente berechnet ergiebt sich Folgendes:

Kieselsäure	65,14 %	im Feldspath		65,2 %
Thonerde	18,39 %	„	„	18,1 %
Kali	9,84 %	„	„	16,7 %

Von dem letzteren kommen auf den wässrigen Auszug 8,79 %, auf den Rückstand 1,05 %.

4) 0,822 grm. Feldspath
6,661 „ kohlensaurer Strontianerde

7,483 grm. Gesammtgewicht.

Kohlensäureverlust = 1,334 grm. = 4,469 grm. kohlensaurer Strontianerde. Unzersetzte kohlensaure Strontianerde somit gleich 2,192 grm.

Gelöst im Wasser waren von der

Kieselsäure	0,049	grm.
Thonerde	0,118	„
Strontianerde	4,607	„
Kali	0,072	„

ungelöst:

Kieselsäure	0,484	grm.
Thonerde	0,030	„
Strontianerde	0,066	„
Kali	0,007	„

Auf 100 Theile berechnet sind folgende Resultate erhalten worden:

Kieselsäure	64,84 %	im Feldspath		65,2 %
Thonerde	18,00 %	„	„	18,1 %
Kali	9,61 %	„	„	16,7 %

Vom Kali fallen auf die wässrige Lauge 8,75 %, auf den Rückstand nur 0,86 %.

Es wurde somit im Ganzen an Kali in diesen vier Analysen erhalten:

1.	2.	3.	4.	im Mittel
8,94 %	9,83 %	9,84 %	9,61 %	9,55 %

Der Verlust an Kali beträgt bei diesen Untersuchungen 7,15 % ist also um 4 % grösser wie bei den vorigen, wo er nur 3—4 % betrug. Auf den löslichen Theil kommen im Mittel 8,67 %, auf

den unlöslichen Theil 0,89 %. Es gelingt somit auch mit der kohlensauren Strontianerde den Feldspath so zu zersetzen, dass vom Kali, abgesehen natürlich von dem verdampften in der Glühhitze des Windofens, beinahe alles in die wässrige Lösung übergeht, es kann aber durchaus nicht gesagt werden, dass alles Kali sich durch Wasser ausziehen lasse, da in dem Rückstande, obwohl minimale Mengen Kali doch mit Bestimmtheit nachgewiesen ist. Auch bei diesen Untersuchungen ersetzt die Strontianerde im unlöslichen Theile das in die wässrige Lösung übergegangene Kali. Der unlösliche Theil bildet somit ein Strontiansilicat, berechnet man ihn auf 100 Theile so bekommt man folgende Zahlen aus den vier Analysen:

	1.	2.	3.	4.	Mittel.
Kieselsäure	81,34 %	83,62 %	82,38 %	82,45 %	82,45 %
Thonerde	6,03 %	5,45 %	5,91 %	5,11 %	5,62 %
Strontianerde	11,52 %	9,86 %	10,18 %	11,24 %	10,70 %
Kali	1,10 %	1,05 %	1,47 %	1,19 %	1,20 %
	99,99 %	99,98 %	99,94 %	99,99 %	99,97 %

Lässt man die geringen Mengen Kalis ausser Acht, so erhält man aus den Mittelzahlen die Formel

$$25SiO_2\ 1Al_2O_3\ 2SrO.$$

		berechnet	gefunden
$25SiO_2$	= 750,0	82,91 %	82,45 %
$1Al_2O_3$	= 51,5	5,69 %	5,62 %
$2SrO$	= 103,4	11,43 %	10,70 + 1,20 % Kali
	904,9	100,03 %	99,97 %

G. Feldspath mit kohlensaurer Baryterde.

Die kohlensaure Baryterde stellte ich mir dar aus Chlorbarium durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak, sonst wurden die nächstfolgenden Analysen auf die soeben angegebene Weise ausgeführt. Vom kohlensauren Baryt sind gemäss den vorigen Analysen wieder die den 5,5 Theilen kohlensauren Kalks aequivalente Menge genommen worden, nämlich 10,8 Theile. Die Schmelzen sind auch hier ganz fest und hart geworden. Ihre Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0,922 grm. Feldspath
9,969 „ kohlensaurer Baryterde

10,891 grm. Gesammtgewicht.

Im Wasser waren davon löslich:

Kieselsäure	0,032	grm.
Thonerde	0,056	„
Baryterde	7,625	„
Kali	0,077	„

unlöslich:

Kieselsäure	0,560	grm.
Thonerde	0,110	„
Baryterde	0,122	„
Kali	0,019	„

Nach Procenten berechnet sind erhalten worden von der

Kieselsäure	64,20 %	im	Feldspath	65,2 %
Thonerde	18,00 %	„	„	18,1 %
Kali	10,41 %	„	„	16,7 %

Vom Kali kommen auf den löslichen Theil 8,35 %, auf den Rückstand 2,06 %.

2) 1,163 grm. Feldspath
12,468 „ kohlensaurer Baryterde

13,631 grm. Gesammtgewicht.

Im Wasser waren davon löslich:

Kieselsäure	0,054	grm.
Thonerde	0,072	„
Baryterde	9,499	„
Kali	0,091	„

unlöslich:

Kieselsäure	0,702	grm.
Thonerde	0,138	„
Baryterde	0,186	„
Kali	0,021	„

Der Procentgehalt aus diesen Gewichtszaheln stellt sich folgendermassen heraus:

Kieselsäure	65,00 %	im	Feldspath	65,2 %
Thonerde	17,97 %	„	„	18,1 %
Kali	9,63 %	„	„	16,7 %

von welchem letzteren dem löslichen Theile 7,82 % dem Rückstande 1,81 % zukommen.

3) 1,024 grm. Feldspath
11,062 „ kohlensaurer Baryterde

12,086 grm. Gesammtgewicht.

Im Wasser waren gelöst:

Kieselsäure	0,041	grm.
Thonerde	0,054	„
Baryterde	8,423	„
Kali	0,082	„

ungelöst:

Kieselsäure	0,620	grm.
Thonerde	0,126	„
Baryterde	0,167	„
Kali	0,019	„

Auf 100 Theile berechnet ergeben sich folgende Zahlen:

Kieselsäure	64,55 %	im Feldspath	65,2 %
Thonerde	18,06 %	„ „	18,1 %
Kali	9,86 %	„ „	16,7 %

und von diesem sind im löslichen Theile 8,00 % im Rückstande 1,86 % gefunden worden.

4) 0,722 grm. Feldspath
7,812 „ kohlensaurer Baryterde.

8,534 grm. Gesammtgewicht.

Von den im Wassser löslichen Substanzen sind gefunden worden.

Kieselsäure	0,015	grm.
Thonerde	0,039	„
Baryterde	5,965	„
Kali	0,062	„

Von dem unlöslichen Rückstande sind erhalten worden:

Kieselsäure	0,448	grm.
Thonerde	0,089	„
Baryterde	0,097	„
Kali	0,009	„

Auf 100 Theile berechnet:

Kieselsäure	64,12 %	im Feldspath	65,2 %
Thonerde	17,72 %	„ „	18,1 %
Kali	9,83 %	„ „	16,7 %

und von diesem sind im Wasser löslich 8,58 % unlöslich 1,25 %.

Die procentische Ausbeute an Kali beträgt in diesen vier Analysen:

1.	2.	3.	4.	im Mittel.
10,41 %	9,63 %	9,86 %	9,83 %	9,93 %

Mithin beträgt der Verlust an Kali bei diesen Untersuchungen beinahe 7 %. Auf den löslichen Theil kommen im Mittel 8,19 % auf den unlöslichen 1,74 %. Die Baryterde ersetzt auch

hier das im Wasser lösliche Kali. Der Rückstand ist mithin ein Barytsilicat von folgender procentischen Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	Mittel.
Kieselsäure	69,05 %	67,08 %	66,52 %	69,67 %	68,08 %
Thonerde	13,56 %	13,18 %	13,52 %	13,84 %	13,52 %
Baryterde	15,04 %	17,76 %	17,91 %	15,08 %	16,45 %
Kali	2,34 %	2,00 %	2,03 %	1,39 %	1,94 %
	99,99 %	100,02 %	99,98 %	99,98 %	99,99 %

Zieht man die 1,94 % Kali nicht mit in Berechnung, so erhält man aus den Mittelzahlen folgende Formel:

$11SiO_2\ 1Al_2O_3\ 1BaO$

		berechnet	gefunden.
$11SiO_2$	= 330,0	72,05 %	68,08 %
$1Al_2O_3$	= 51,5	11,24 %	13,52 %
$1BaO$	= 76,5	16,72 %	16,45 %
	458,0	99,91 %	98,05 + 1,94 % Kali.

Aus den gemachten Untersuchungen ziehe ich den Schluss aus, dass die kohlensauren alkalischen Erden sich keineswegs eignen für die Zersetzung der Silicate bei einer quantitativen Analyse. Silicate ohne Alkalien können ohne weiteres mit diesen Carbonaten behandelt werden und werden zu guten Resultaten führen, nicht aber Silicate mit Alkalien, da man nie mit Bestimmtheit den Procentgehalt an Alkali festzustellen im Stande ist. Bei den Untersuchungen unter E. beträgt der Kaliverlust ungefähr 3 %, bei den unter F. etwas über 7 % und bei den unter G. beinahe 7 %. Diese Verluste sind zu gross, als dass man für die Benutzung der kohlensauren alkalischen Erden bei den quantitativen Silicatsanalysen stimmen könnte. Den Verlust an Kali stelle ich mir auf diese Weise vor, dass beim Glühen der Substanzen bei bedecktem Tiegel das Chlorammonium sich mit dem Kali umsetzt, Aetzammoniak und Chlorkalium bildet, welches bei der Glühhitze im Windofen sich verflüchtigt. Ausserdem kam ich bei diesen Untersuchungen zu der festen Ueberzeugung, dass Silicate mit kohlensauren alkalischen Erden geglüht nie alles Alkali mit Wasser ausziehen lassen, da in dem Rückstande immer, wenn auch nur geringe Menge, Kali nachgewiesen ist. —

Lebenslauf.

Ich, Stanislaus Mądrzejewski, katholischer Confession, bin geboren den 8. April 1851 zu Grabow in dem früheren Grossherzogthum Posen, besuchte das Kgl. Gymnasium zu Ostrowo und das zu Schrimm, welches letztere ich Michaelis 1871 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Am 6. November 1871 wurde ich an der Universität zu Breslau immatriculirt, bin aber nach 2 Semestern Familienverhältnisse wegen genöthigt mein Studium auf 3 Jahre aufzugeben. Nachdem ich inzwischen als Einjährig-Freiwilliger meiner Dienstpflicht beim 3. N.-S. Infanterie-Regiment No. 50 genügt hatte, bezog ich wieder die Uuiversität Breslau, um das Studium der Naturwissenschaften fortzusetzen. Am 29. October 1875 immatriculirt besuchte ich die Vorlesungen der Herren Professoren Cohn, Dilthey, Dorn, Göppert, Grube, v. Lasaulx, Löwig, Meyer, Nehring, Neumann, Poleck, v. Richter, Römer, Rosannes, Schröter. Im chemischen Laboratorium arbeitete ich unter Leitung des Herrn Geheimrath Professor Dr. Löwig, im mineralogischen Institut unter Leitung des Herrn Geheimrath Professor Dr. Römer. Allen genannten Herren, besonders aber den Herren: Geheimrath Professor Dr. Löwig, Geheimrath Professor Dr. Römer, Professor Dr. Cohn und Dr. Paul Hamberger, sage ich hiermit meinen aufrichtigsten Dank.

Thesen.

1. Die alkalihaltigen Silicate lassen sich durch die kohlensauren alkalischen Erden nicht derart zersetzen, dass alles Alkali in die wässrige Lösung übergehe.
2. In den meisten Branchen der chemischen Gross-Industrie ist die Massanalyse der quantitativen Analyse vorzuziehen.
3. Es wäre wünschenswerth, dass ein practischer Arzt auch in der analytischen Chemie einige Uebung besitze.

Druck der O. Opitz'schen Buchdruckerei in Namslau.